

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

1,1'-BITHIANTHRENE

Stefan Marthe^a; Günter Klar^a

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Marthe, Stefan and Klar, Günter(1999) '1,1'-BITHIANTHRENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 148: 1, 33 — 39

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509908036998

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509908036998>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

1,1'-BITHIANTHRENE

STEFAN MARTHE and GÜNTHER KLAR*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-LutherKing-Platz 6, D-20146 Hamburg, Bundesrepublik Deutschland

(Received 10 March, 1997)

1,1'-Bithianthrene (**2a**) and 1,1'-Bis(2,3,7,8-tetramethoxythianthrene) (**2b**) are obtained by oxidation of the respective 1-lithiothianthrenes using copper(II) chloride as an oxidant. The MS as well as the ^1H - and ^{13}C -NMR data of the compounds are given. Cyclovoltammetric and coulometric measurements show **2a** to be oxidable in two, not totally separable two-electron steps.

1,1'-Bithianthren (**2a**) und 1,1'-Bis(2,3,7,8-tetramethoxythianthren) (**2b**) werden durch Oxidation der entsprechenden 1-Lithiothianthrene mit Kupfer(II)-chlorid erhalten. Die MS- sowie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen werden angegeben. Cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen zeigen, daß **2a** in zwei, nicht völlig zu trennenden 2-Elektronen-Schritten oxidiert werden kann.

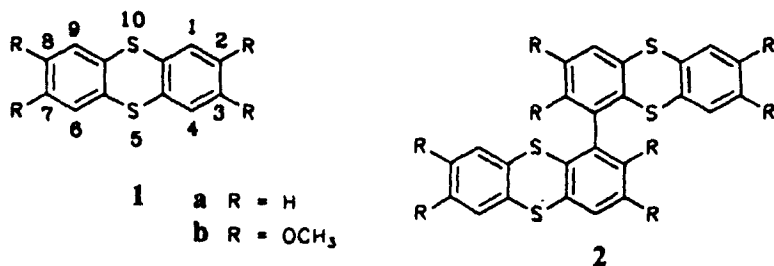
Keywords: 1,1'-Bithianthrenes; MS and NMR data; cyclovoltammetric measurements

EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen über elektronenreiche Thianthrene **1** ($\text{R}=\text{Alkoxy}$), insbesondere über ihre Radikalkationen,^[1,3] interessieren wir uns nun für die Oxidationsprodukte der 1,1'-Bithianthrene **2**. Vor allem soll geklärt werden, ob und in wieweit die beiden Molekülhälften von **2** unabhängig voneinander oxidiert werden können bzw. sich gegenseitig beeinflussen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Lovell und Joule über arylsubstituierte Thianthrene^[4] wurde auch das 1,1'-Bithianthren **2a** kurz beschrieben. Dies veranlaßte uns, unsere bisher erzielten Ergebnisse über die Bithianthrene **2a** und **2b** hier mitzuteilen.

* Correspondence Author.



SYNTHESE

Lovell und Joule stellten **2a** durch eine palladiumkatalysierte Kreuzkuppelungsreaktion aus 1-Iodthianthren und (1-Thianthrenyl)borsäure her. Wir erhielten **2a** und **2b** auf einfacherem Wege durch Oxidation der entsprechenden 1-Lithiothianthrene mit Kupfer(II)-chlorid, das sich schon in anderen Fällen bei der Kupplung von Carbanionen bewährt hat.^[6–8] Die schon von Gilman^[9] beschriebene Darstellung von 1-Lithiothianthrenen durch Metallierung der entsprechenden Thianthrene mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 konnte durch die Zugabe von 2 Äquivalenten N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin beschleunigt werden.

2a wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan als Elutionsmittel gereinigt und aus Toluol oder Dichlormethan umkristallisiert. Fp. 262–263°C (Lit.^[4]: 249–251°C). DC (Kieselgel): $R_f = 0,07–0,08$ (*n*-Hexan), $R_{rel} = 0,35–0,39$ (Thianthren als Standard).

2b wurde aus Diethylether umkristallisiert und schmolz bis 330°C nicht. DC (Kieselgel): $R_f = 0,43–0,45$ (Chloroform), $R_{rel} = 0,71–0,74$ (2,3,7,8-Tetramethoxythianthren als Standard).

MS-DATEN

In den Massenspektren der Bithianthrene **2** besitzt der Molekülpeak M^+ (jeweils mit dem zu erwartenden Isotopenmuster) die höchste Intensität (Tab. I). Dies beweist die Stabilität der Verbindungen. Die Fragmentierung von **2a** ist durch sukzessive Abspaltung von Schwefel- und Wasserstoffa-

tomen gekennzeichnet. Bei **2b** beobachtet man, allerdings weniger stark ausgeprägt, die für methoxysubstituierte Heterocyklen typische^[10–12] Eliminierung von CH₃ und CO.

TABELLE I MS-Daten der Bithianthrene **2a** und **2b** (Finnegan MAT CH7, 70eV)

2a Masse	Intensität	Fragment	2b Masse	Intensität	Fragment
430	100	M ⁺	670	100	M ⁺
398	24	M ⁺ -S	627	6	M ⁺ -CH ₃ , -CO
397	12	M ⁺ -S, -H	335	28	½ M ⁺ bzw. M ²⁺
396	19	M ⁺ -S, -2H			
366	11	M ⁺ -2S			
365	11	M ⁺ -2S, -H			
364	23	M ⁺ -2S, -2H			
290	20	M ⁺ -2S, -C ₆ H ₄			
215	11	½ M ⁺ bzw. M ²⁺			

NMR-DATEN

Bei den entlang der SS-Achse gefalteten Molekülen der Thianthrene **1a** und **1b** ist aufgrund der C_{2v}-Symmetrie die Zahl der chemisch nichtäquivalenten Nichtschwefelatome auf ein Viertel reduziert, demzufolge sind die ¹H- und ¹³C-Spektren dieser Verbindungen recht einfach. Dies ändert sich grundlegend bei den Bithianthrenen **2a** und **2b**. Hier sind – als Folge der Substitution in 1-Stellung – zwar noch die beiden Molekülhälften äquivalent, aber innerhalb einer Molekülhälfte haben *alle* Atome unterschiedliche chemische Umgebungen, wobei sich die Differenzierung bei **2a** weniger als bei **2b** auswirkt. Auch wenn die Spektren sehr komplex sind, ist eine eindeutige Zuordnung möglich.

Die dachförmigen Thianthrenmoleküle sind in Lösung nicht starr, sie können vielmehr leicht in eine spiegelbildliche Konformation umklappen^[13] (Racemisierung von chiralen, unsymmetrisch substituierten Thianthrederivaten, s. Abb. 1).

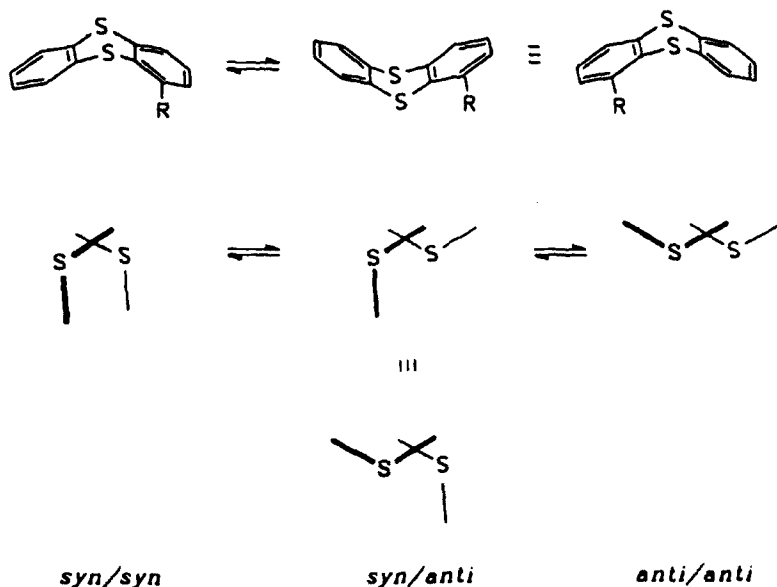


ABBILDUNG 1 "Umkappen" von Thianthrenmolekülen in Lösung und daraus sich ergebende Konformere für Bithianthrene in schematischer Darstellung (Blick in Richtung der Verknüpfungsachse C(1)-C(1'))

Bei den Bithianthrenen **2** sind demnach in Lösung drei Konformere (*syn/syn*, *syn/anti* und *anti/anti*) möglich. Speziell bei der *syn/syn*-Form befindet sich jeweils der äußere Ring jeder Molekülhälfte in dem Anisotropiekegel (des im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstromes) des äußeren Ringes der anderen Molekülhälfte. Solange also die *syn/syn*-Konformation am Gleichgewicht zwischen den Konformeren beteiligt ist, führt dies zu einer Differenzierung der chemischen Umgebungen der einzelnen Atome.

In der Tat kann man davon ausgehen, daß die *syn/syn*-Konformation im Lösungsgleichgewicht großes Gewicht hat, da diese Konformation im Festkörper von **2a** ausschließlich vorliegt, wie eine Röntgenstrukturanalyse^[5] Anhand von COSY-Experimenten (400 MHz, CDCl₃ 360 MHz, CD₂ Cl₂) sowie Einstrahlexperimenten (360 MHz, d₇-DMF) wurden die koppelnden Kerne ermittelt und die Protonenzuordnung durch Simulation^[14] bestätigt. Die Unterscheidung zwischen der 6- und der 9-Position erfolgte anhand des Anisotropie-Effektes. Die Messungen zeigen, daß die von Lovell und Joule für nur drei H-Atome getroffene Zuordnung^[4] z.T. korrigiert werden muß.

TABELLE II ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Bithianthrene **2a** (CD_2Cl_2) [BRUKER AM 360, 360 MHz (^1H) bzw. 90.5 (^{13}C) MHz] und **2b** (CDCl_3) [BRUKER WM 400, 400 MHz (^1H) bzw. 100.6 MHz (^{13}C)]

Atom	δ (^1H) [ppm]	Multiplizität	Kopplungen [Hz]			δ (^{13}C) [ppm]	Lösungs- mittel
			$J(o)$	$J(m)$	$J(p)$		
2a	4	7.60	dd	7.7	1.3	128.8	CD_2Cl_2
	6	7.53	ddd	7.7	1.3	128.7	
	3	7.35	dd	7.7	7.6	127.6	
	7	7.27	ddd	7.7	6.8	128.2	
	9	7.22	ddd	7.8	1.9	129.5	
	2	7.18 ₅	dd	7.6	1.3	127.9	
	8	7.18 ₄	ddd	7.8	6.8	129.5	
	C(S)					135.5	CDCl_3
	C(S)					135.7	
	C(S)					135.9	
	C(S)					136.0	
	C(1)					140.1	
2b	2-OCH ₃	3.57	S			60.8	
	3-OCH ₃	3.66	S			56.0/56.1	
	7-OCH ₃	3.87	S			56.2	
	8-OCH ₃	3.94	S			56.0/56.1	
	4	6.67	S			112.0	
	6	7.01	S			111.5	
	9	7.21	S			112.6	
	C(S)/(C1)					127.4	
	C(S)/(C1)					127.8	
	C(S)					128.3	
	C(S)					130.6	
	C(S)					131.3	
	C(OMe)					147.0	
	C(OMe)					148.7	
	C(OMe)					148.8	
	C(OMe)					152.2	

CV-MESSUNGEN AN 2A

Die cyclovoltammetrischen Messungen (CV) erfolgten in absolutem Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz an Platinelektroden gegenüber der Standardkalomelektrode (SCE).

Das CV-Spektrum (Abb. 2) zeigt einen scheinbar reversiblen Kurvenverlauf mit jeweils einem Peak und einer ausgeprägten Schulter. Diese resultiert aus der Überlagerung zweier dicht beieinanderliegender Halbstufenpotentiale, denn das Differentialpulsvoltammogramm (DP) zeigt deutlich zwei Minima mit etwa gleicher Intensität (Abb. 2). Also erfolgt der Elektronentransfer in zwei Schritten mit jeweils der gleichen Elektronenanzahl. Dabei handelt es sich um zwei 2-Elektronentransfers, denn coulometrische Messungen zeigen die Abgabe von vier Elektronen bei quantitativer Umsetzung ($U=1.500$ V). Sie verläuft irreversibel, die gebildeten Produkte zersetzen sich innerhalb der Meßdauer (*ca.* 8h). Eventuell geschieht dies durch Diffusion von Wasser aus der SCE in die Zelle.

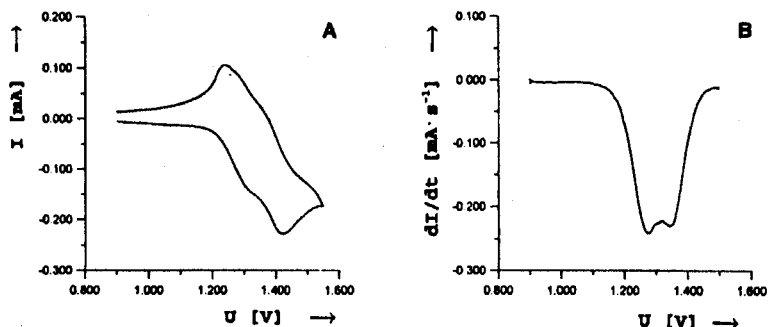


ABBILDUNG 2 Cyclovoltammogramm (A) und Differentialpulsvoltammogramm (B) von 2a (Potentiostat/Galvanostat Model 273A, EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Princeton, USA)

Beide Molekülhälften von 2a geben also unabhängig voneinander, denn dies geschieht bei gleichem Potential, je ein Elektron ab. Im Vergleich zum Thianthren selbst erfordert aber der zweite Oxidationsschritt beim Bithianthren ein geringeres Potential (Tab. III). Möglicherweise wird dieser zweite Schritt durch Wechselwirkungen zwischen den Atomen S(10) und S(10') aus der *syn/syn*-Konformation heraus begünstigt; denn die

Annäherung dieser beiden Atome zueinander wird dadurch erleichtert, daß die Thianthreneinheiten bei Oxidation planar werden^[1].

TABELLE III Halbstufenpotentiale für die Oxidation des Bithianthrens (**2a**) im Vergleich zu Thianthren (**1a**), (Arbeits Elektrode: Platinblech, Gegenelektrode: Platinnetz gegen SCE)

Halbstufenpotentiale	2a	1a	<i>Cp₂Fe</i>
Acetonitril			
$E_{1/2}^{(1)}$ [V]	1.29(1)	1.30(1)	0.430(5)
$E_{1/2}^{(2)}$ [V]	1.38(1)	1.65(1)	

Acknowledgements

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

References

- [1] Hinrichs, W., Berges, P. und Klar, G. (1987). *Z. Naturforsch.* **42b**, 169.
- [2] Behrens, U., Díaz Calleja, R., Dötze, M., Franke, U., Gunßer, W., Klar, G., Kudnig, J., Olbrich, F., Sánchez Martínez, E., Sanchis, M.J. und Zimmer, B., (1996). *J. Mater. Chem.* **6**, 547.
- [3] Friederichs, S., Kudnig, J. und Klar, G. (1996). *Z. Naturforsch.*, **51b** 1295.
- [4] Lovell, J.M. und Joule, J.A. (1996). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2391.
- [5] Marthe, S. (1994). Diplomarbeit, Universität Hamburg.; CSD-Nr. 406558.
- [6] Krizewsky, J. und Turner, E.E. (1919). *J. Chem. Soc.*, **115**, 559.
- [7] Sakellarios, E. und Kyrimis, T. (1924). *Ber. Deut. Chem. Ges.* **57**, 322.
- [8] Dötze, M. und Klar, G. (1996). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **117**, 197.
- [9] Gilman, H. und Stuckwisch, C.G. (1943). *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1461.
- [10] Schulz, P. und Klar, G. (1987). *Phosphorus and Sulfur* **29**, 377.
- [11] Berges, P. und Klar, G. (1988). *Z. Naturforsch.* **43b**, 599.
- [12] Friederichs, S., Link, T. und Klar, G. (1995). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **107**, 279.
- [13] Keats, G.H. (1937). *J. Chem. Soc.* 1592.
- [14] geNMR, Vers. 3.51 (1994). IvorySoft, Scientific Software, Amerbos 330, 1025 ZV Amsterdam, Niederlande.